




Method for the production of isophorondiamine (ipda,3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine)

Patent number: DE10142635
Publication date: 2003-03-20
Inventor: FUNKE FRANK [DE]; HILL THOMAS [DE]; MELDER JOHANN-PETER [DE]; SCHWAB EKKEHARD [DE]; HIMMEL WALTER [DE]; HENKES ERHARD [DE]; PETERSEN HERMANN [DE]; KOERNER REINHARD [DE]
Applicant: BASF AG [DE]
Classification:
- international: C07C209/48; C07C211/36; B01J27/187
- european: B01J23/889B; B01J27/185A; B01J27/187; B01J37/03; C07C209/26; C07C209/48; C07C253/30
Application number: DE20011042635 20010831
Priority number(s): DE20011042635 20010831

Also published as:

 WO03020421 (A1)
 EP1425096 (A1)
 US2004225156 (A1)

Abstract of DE10142635

The invention relates to a method for the production of 3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamine (isophorondiamine, IPDA) with a cis/trans isomer ratio of at least 70/30 from 3-cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanone (isophorone nitril, IPN), NH₃ and H₂, wherein hydrogenation is carried out in the presence of a hydrogenation catalyst at temperatures ranging from 50 to 200 DEG C and at a pressure ranging from 50 to 300 bar. The invention is characterized in that the alkali metal content of the hydrogenation catalyst is ≤ 0.03 percent by weight, calculated as alkali metal oxide and relative to the total weight of the catalyst. The alkali metal content also comprises the content of Li, Na, K, Rb and Cs, more particularly the content of Na. The invention further relates to methods for the production of hydrogenation catalysts having an alkali metal content (more particularly a sodium content) of ≤ 0.03 percent by weight, calculated as alkali metal oxide/sodium oxide and relative to the total weight of the catalysts. The invention also relates to the hydrogenation catalysts as such.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 101 42 635 A 1

51 Int. Cl.⁷:
C 07 C 209/48
C 07 C 211/36
B 01 J 27/187

21 Aktenzeichen: 101 42 635.6
22 Anmeldetag: 31. 8. 2001
43 Offenlegungstag: 20. 3. 2003

DE 101 42 635 A 1

71 Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

74 Vertreter:
Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165
Mannheim

72 Erfinder:
Funke, Frank, Dr., 68159 Mannheim, DE; Hill,
Thomas, Dr., 68159 Mannheim, DE; Melder,
Johann-Peter, Dr., 67459 Böhl-Iggelheim, DE;
Schwab, Ekkehard, Dr., 67434 Neustadt, DE;
Himmel, Walter, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Henkes,
Erhard, Dr., 64683 Einhausen, DE; Petersen,
Hermann, Dr., 67269 Grünstadt, DE; Körner,
Reinhard, Dr., 67227 Frankenthal, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Herstellung von Isophorondiamin (IPDA, 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin)

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin, IPDA) mit einem cis/trans-Isomerenverhältnis von mindestens 70/30 aus 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril, IPN), NH_3 und H_2 , wobei in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 50 bis 200°C und einem Druck von 50 bis 300 bar hydriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalimetallgehalt des Hydrierkatalysators $\leq 0,03$ Gew.-% - berechnet als Alkalimetalloxid - ist.
Der Alkalimetallgehalt umfaßt den Gehalt an Li, Na, K, Rb und Cs, insbesondere wird darunter der Gehalt an Na verstanden.
Gegenstand der Erfindung sind ferner Verfahren zur Herstellung von Hydrierkatalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt (insbesondere einem Natriumgehalt) $\leq 0,03$ Gew.-% - berechnet als Alkalimetalloxid/Natriumoxid, sowie die Hydrierkatalysatoren selbst.

DE 101 42 635 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin, IPDA) mit einem cis/trans-Isomerenverhältnis von mindestens 70/30 aus 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril, IPN) und H_2 , sowie gegebenenfalls NH_3 , wobei in Gegenwart eines Hydrierkatalysators hydriert wird, dessen Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetalloxid – ist. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung solcher Katalysatoren sowie die Katalysatoren selbst.

[0002] IPDA wird als Ausgangsprodukt zur Herstellung von Isophorondiisocyanat (IPDI), einer Isocyanatkomponente für Polyurethansysteme, als Aminkomponente für Polyamide und als Härter für Epoxidharze verwendet. IPDA wird üblicherweise aus IPN hergestellt, wobei in Gegenwart von Ammoniak, Wasserstoff und üblichen Hydrierkatalysatoren die Carbonylgruppe in eine Aminogruppe und die Nitrilgruppe in eine Aminomethylgruppe überführt werden. Man erhält Gemische aus cis-IPDA und trans-IPDA. Beide Isomere weisen unterschiedliche Reaktivitäten auf, was für die vorgesehene technische Anwendung von Bedeutung ist. Gemäß DE-A 42 11 454 werden durch Verwendung eines IPDA-Isomerenmischs, bestehend aus über 40% des trans-Isomeren und unter 60% des cis-Isomeren als Reaktionskomponente in Polyadditionsharzen, wie insbesondere Epoxidharzen, sowohl die Topfzeit verlängert als auch die maximale Härtungstemperatur erniedrigt. Zur Erzielung einer möglichst hohen Reaktionsgeschwindigkeit werden umgekehrt IPDA-Isomerenmischs bevorzugt, welche einen möglichst hohen Anteil an dem cis-Isomeren ($\geq 70\%$) aufweisen. Kommerziell erhältliches IPDA besitzt deshalb ein cis/trans-Isomerenverhältnis von 75/25.

[0003] Unterschiedliche Verfahren zur Erzielung eines hohen cis/trans-Verhältnisses sind bereits bekannt:

Gemäß der DE-A 43 43 890 erfolgt die aminierende Hydrierung des IPN zum IPDA, indem man ein Gemisch aus IPN, Ammoniak und einem C_1 - C_3 -Alkohol in Gegenwart von Wasserstoff über einen mit einem Co- und/oder Ru-Festbettkatalysator ausgestatteten Rieselbettreaktor bei 3 bis 8 MPa und einer Temperatur von 40 bis $150^\circ C$, vorzugsweise 90 bis $130^\circ C$, rieseln lässt und das Reaktionsgemisch destillativ aufarbeitet. Bei Verwendung eines Ru-Trägerkatalysators werden hohe cis/trans-Verhältnisse von 84/16 (Gesamtausbeute an IPDA: 81%), bei Verwendung eines Co-Trägerkatalysators lediglich cis/trans-Verhältnisse von 60/40 (Gesamtausbeute an IPDA: 87%) erreicht. Durch die Kombination eines Ru- und eines Co-Katalysators gelingt es, IPDA in einem ähnlich hohen cis/trans-Verhältnis wie bei alleiniger Verwendung eines Ru-Katalysators zu erhalten, allerdings in einer höheren Ausbeute als bei alleiniger Verwendung dieses Ru-Katalysators.

[0004] Die DE-A 43 43 891 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von IPDA, wobei IPN in Gegenwart von Ammoniak und einem Suspensions- oder Festbett-Hydrierkatalysator aus der Reihe der Co-, Ni- und Edelmetallkatalysatoren mit Wasserstoff bei einem Druck von 3 bis 20 MPa und einer Temperatur bis zu $150^\circ C$ umgesetzt und das erhaltene Reaktionsgemisch destillativ aufgearbeitet wird, wobei die Besonderheit des Verfahrens darin besteht, die Reaktion zweistufig in genau definierten Temperaturbereichen durchzuführen. Ein cis/trans-Isomerenverhältnis von 80/20 lässt sich in einer Gesamtausbeute an IPDA von 91,9% erzielen.

[0005] In dem Verfahren der EP-A 0 926 130 wird die Hydrierung in Gegenwart einer Säure an Katalysatoren durchgeführt, die Kupfer und/oder ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems enthalten. Es werden sowohl Lewis- als auch Brönstedt-Säuren eingesetzt; bevorzugt wird 2-Ethylhexansäure verwendet. Die cis/trans-Verhältnisse sind im allgemeinen $\geq 70/30$ bei einer Gesamtausbeute an IPDA $\geq 90\%$.

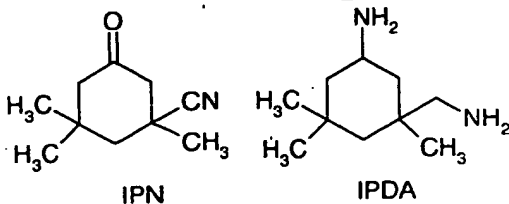
[0006] Das Verfahren der EP-B 0 729 937 ist dadurch charakterisiert, dass das Verfahren in drei räumlich voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt wird, wobei cobalt-, nickel-, ruthenium- und/oder andere edelmetallhaltige Katalysatoren eingesetzt werden. Vor dem zweiten Reaktor wird wässrige NaOH-Lösung zudosiert, wodurch die Bildung von ringförmigen Nebenprodukten wie 1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]octan verringert wird.

[0007] Die EP-A 0 742 045 beschreibt Cobalt-Katalysatoren, deren katalytisch aktive Masse aus 55 bis 98 Gew.-% Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan und 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,13 bis 1 Gew.-%, Alkalimetall, jeweils berechnet als Oxid, besteht. Diese Katalysatoren können in Verfahren zur Hydrierung von organischen Nitrilen und/oder Iminen wie IPN bei Temperaturen von 60 bis $150^\circ C$ und Drücken von 50 bis 300 bar eingesetzt werden. Angaben über das cis/trans-Verhältnis des so hergestellten IPDA werden nicht gemacht.

[0008] Nachteilig an den bekannten Verfahren zur Herstellung von IPDA ist die Bildung von schwer abtrennbaren Nebenprodukten wie HCN-Eliminierungsprodukten, methylierten Nebenprodukten und/oder unvollständig hydrierten Zwischenprodukten (siehe unten).

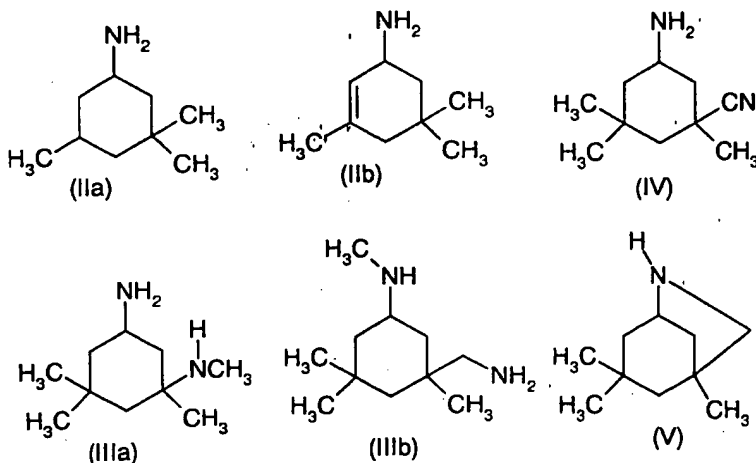
[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Isophorondiamin (IPDA) bereitzustellen, durch das die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden. Es sollen zudem ein geeigneter Katalysator und ein Verfahren zur Herstellung dieses Katalysators gefunden werden.

[0010] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (IPDA) mit einem cis/trans-Isomerenverhältnis von mindestens 70/30 aus 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (IPN), NH_3 und H_2 , wobei in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 50 bis $200^\circ C$ und einem Druck von 50 bis 300 bar hydriert wird, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkalimetallgehalt des Hydrierkatalysators $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetalloxid – ist. Bevorzugt erfolgt die Hydrierung bei Temperaturen von 60 bis $160^\circ C$, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 80 bis $130^\circ C$, und Drücken von 100 bis 250 bar, besonders bevorzugt bei Drücken von 200 bis 250 bar.



[0011] Der Alkalimetallgehalt umfaßt den Gehalt an Li, Na, K, Rb und Cs, insbesondere wird darunter der Gehalt an Na verstanden.

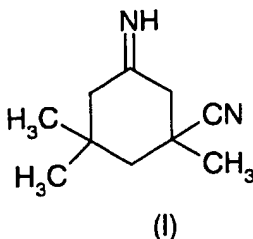
[0012] Vergleicht man die Verfahren zur IPDA-Herstellung unter Verwendung alkalimetallhaltiger Katalysatoren mit den erfindungsgemäßen Verfahren unter Verwendung weitgehend alkalimetallfreier Katalysatoren, so stellt man fest, daß die Reaktion bei Verwendung der erfindungsgemäßen weitgehend alkalimetallfreien Katalysatoren selektiver in Bezug auf das gewünschte Produkt IPDA verläuft. Die Bildung von Nebenprodukten beträgt insgesamt ≤ 10 Flächen-%, bevorzugt ≤ 7 Flächen-%, besonders bevorzugt ≤ 5 Flächen-%, wie durch gaschromatographische Analytik ermittelt wurde. Es findet weniger HCN-Eliminierung statt (Nebenprodukte IIa und IIb); zudem werden kaum methylierte Nebenprodukte (IIIa, IIIb) gebildet. Dies ist besonders vorteilhaft, da diese nur schwer vom gewünschten Produkt IPDA abtrennbar sind. Auch die Menge an unvollständig hydriertem Nebenprodukt Aminoniuril (IV), welches destillativ kaum von IPDA abgetrennt werden kann, nimmt ab. Zwar wird mehr cyclisches Nebenprodukt 1,3,3-Trimethyl-6-azabicyclo[3,2,1]octan (V) gebildet, dieses ist jedoch von IPDA leicht destillativ abtrennbar.



[0013] Durch das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich cis/trans-Verhältnisse von mindestens 70/30, bevorzugt von mindestens 73/27, besonders bevorzugt von mindestens 75/25 erzielen. Das cis/trans-Verhältnis lässt sich beispielsweise bestimmen durch gaschromatographische (GC) Untersuchung des Wertprodukts. Hierbei werden die ermittelten Flächen der Peaks von cis- und trans-IPDA ins Verhältnis zueinander gesetzt.

[0014] Die Gesamtausbeute an IPDA beträgt hierbei im allgemeinen $\geq 90\%$, insbesondere $\geq 93\%$, vor allem insbesondere $\geq 95\%$. Die Reinheit beträgt im allgemeinen mindestens 98%, insbesondere mindestens 99%, vor allem insbesondere von 99,3 bis 99,7% und läßt sich durch GC-Analytik bestimmen.

[0015] Bei der Umsetzung von IPN zu IPDA kann auch 3-Cyano-3,5,5-trimethyl-cyclohexanonimin (I) als Zwischenprodukt gebildet werden. Diese Iminierung wird insbesondere vor der Hydrierung bei Temperaturen von 20 bis 150°C, bevorzugt von 30 bis 130°C, besonders bevorzugt von 50 bis 100°C, und Drücken von 50 bis 300 bar, bevorzugt von 100 bis 250 bar, besonders bevorzugt von 200 bis 250 bar, durchgeführt. Die anschließende Hydrierung kann dann ein- oder zweistufig erfolgen (siehe unten).



[0016] Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren zweistufig (eine Iminierungs- und eine Hydrierstufe) mit folgenden Schritten durchgeführt:

A) Umsetzung von IPN, NH_3 und H_2 in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 20 bis 150°C und einem Druck von 50 bis 300 bar;

B) Umsetzung des in Schritt 1) erhaltenen Reaktionsgemischs in Gegenwart des Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 60 bis 100°C und einem Druck von 50 bis 300 bar;

wobei Schritt A) und Schritt B) entweder im gleichen Reaktionsraum oder in zwei räumlich voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.

[0017] Bevorzugt erfolgt die Umsetzung gemäß Schritt A) bei Temperaturen von 30 bis 130°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 50 bis 100°C, und bevorzugten Drücken von 100 bis 250 bar. In Schritt B) betragen die Drücke bevorzugt von 100 bis 250 bar. Die eingesetzten Hydrierkatalysatoren werden weiter unten detailliert beschrieben. In Stufe A) und B) können sowohl gleiche als auch unterschiedliche Katalysatoren eingesetzt werden.

[0018] Besonders bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren in drei räumlich voneinander getrennten Reaktionsräumen enthaltend folgende Reaktionsschritte (ein Iminierungsschritt und zwei Hydrierschritte) durchgeführt:

a) Umsetzung von IPN in einem ersten Reaktionsraum mit überschüssigem Ammoniak an aciden Metalloxidkatalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 50 bis 300 bar im wesentlichen zu 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanonimin (I),

b) Hydrierung der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukte in einem zweiten Reaktionsraum mit Wasserstoff in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak an Hydrierkatalysatoren bei Temperaturen von 60 bis 100°C und Drücken von 50 bis 300 bar, und

c) Hydrierung der in Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte in einem dritten Reaktionsraum in Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren bei Temperaturen von 110 bis 160°C und Drücken von 50 bis 300 bar.

[0019] Dieses dreistufige Verfahren wird im folgenden detailliert beschrieben:

Schritt a

[0020] In einer ersten Verfahrensstufe setzt man IPN mit überschüssigem Ammoniak in einem ersten Reaktionsraum bei Temperaturen von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 30 bis 130°C, besonders bevorzugt von 50 bis 100°C, und Drücken von 50 bis 300 bar, vorzugsweise von 100 bis 250 bar, im wesentlichen zu 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanonimin (I) um.

[0021] Als acide Metalloxidkatalysatoren eignen sich Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Aktivkohle sowie deren Mischungen. Bevorzugt verwendet man Aluminiumoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, sowie deren Mischungen, insbesondere Aluminiumoxid und/oder Titandioxid.

[0022] Bei der Iminierung hält man eine Katalysatorbelastung von 0,01 bis 10, vorzugsweise von 0,05 bis 7, besonders bevorzugt von 0,1 bis 5, kg IPN pro kg Katalysator und Stunde ein. Pro mol IPN setzt man bei der Iminierung zweckmäßig – aber nicht zwingend – 5 bis 50 mol, bevorzugt 10 bis 40 mol, besonders bevorzugt 20 bis 30 mol, NH_3 ein. Die Iminierung des IPN kann in Anwesenheit eines Lösungsmittels, wie z. B. Alkanolen oder Tetrahydrofuran durchgeführt werden, man kann aber auch ohne Zusatz eines Lösungsmittels arbeiten.

[0023] Die Iminierung wird bevorzugt kontinuierlich durchgeführt, z. B. in Druckbehältern oder Druckbehälterkaskaden. Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden IPN und NH_3 in Sumpf oder Rieselfahrweise durch einen Reaktor geleitet, in dem der Iminierungskatalysator in Form eines festen Bettes angeordnet ist, oder sie werden in einem Schachtofen miteinander umgesetzt.

Schritt b

[0024] Die in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukte werden in einem zweiten Reaktionsraum mit 3 bis 10 000, bevorzugt 4,5 bis 100, Moläquivalent Wasserstoff – gegebenenfalls nach Zufuhr von weiterem Ammoniak – einer katalytischen Hydrierung unterzogen.

[0025] Bei der Hydrierung hält man eine Temperatur von 60 bis 100°C und einen Druck von 50 bis 300 bar, bevorzugt von 100 bis 250 bar, ein.

[0026] Die Katalysatorbelastungen liegen zweckmäßig im Bereich von 0,01 bis 5 kg Verbindung (I) pro l Katalysator und Stunde [kg/l · h], bevorzugt bei 0,02 bis 2,5 kg Verbindung (I) pro l Katalysator und Stunde, besonders bevorzugt bei 0,05 bis 2 kg Verbindung (I) pro l Katalysator und Stunde.

[0027] Die Hydrierung wird vorzugsweise in flüssigem Ammoniak durchgeführt. Pro mol 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanonimin (I) setzt man 5 bis 500 mol, bevorzugt 10 bis 400 mol, besonders bevorzugt 20 bis 300 mol, NH_3 ein. Zweckmäßigerweise wählt man mindestens das NH_3 -Angebot, das bei der vorgelagerten Herstellung der Verbindung I aus IPN eingestellt wurde. Der NH_3 -Anteil kann jedoch auch vor der Hydrierung durch Zugabe von zusätzlichem NH_3 auf den gewünschten Wert erhöht werden.

[0028] Die aminierende Hydrierung der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukte führt man bevorzugt kontinuierlich z. B. in druckfesten Rührbehältern oder in einer Rührbehälterkaskade durch. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden Reaktoren eingesetzt, in denen das Produktgemisch aus der Iminierung in Sumpf oder Rieselfahrweise über ein fest angeordnetes Katalysatorbett geleitet wird.

[0029] Der Reaktorausstrag enthält gegebenenfalls noch nicht vollständig umgesetzte Komponenten, wie z. B. das Aminoniuril (IV), welches von IPDA destillativ kaum abtrennbar ist.

Schritt c

[0030] Der aus b) erhaltene Reaktorausstrag wird in einer dritten Stufe in Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak

bei 110 bis 160°C und 50 bis 300 bar, bevorzugt 100 bis 250 bar, umgesetzt. Zweckmäßigerweise wählt man Ammoniak und Wasserstoffangebot, wie es sich im Reaktorausstritt der Stufe b) einstellt.

[0031] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist der in Schritt c) eingesetzte Reaktor deutlich kleiner als der in Schritt b) eingesetzte Reaktor. Beispielsweise besitzt der in Schritt c) eingesetzte Reaktor ein Leervolumen, das 20 bis 40% des Leervolumens des in Schritt b) eingesetzten Reaktors entspricht.

[0032] Nach der Hydrierung wird überschüssiger Ammoniak und gegebenenfalls Wasserstoff, gegebenenfalls unter Druck, abgetrennt. Das so erhaltene Roh-IPDA wird durch fraktionierende Destillation gereinigt.

[0033] In den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von IPDA aus IPN können als Hydrierkatalysatoren prinzipiell alle gängigen Hydrierkatalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetall-oxid – eingesetzt werden, die mindestens ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe Cobalt, Ruthenium, Nickel, Eisen, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und Kupfer enthalten. Bevorzugt verwendet man Ruthenium- und Cobalt-Katalysatoren sowie deren Mischungen mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetall-oxid. Besonders bevorzugt sind Cobalt-Katalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetall-oxid. Diese Cobalt-Katalysatoren können darüber hinaus auch in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, mit Übergangsmetallen wie Ru, Ir, Pd, Pt und/oder Ni dotiert sein.

[0034] Ganz besonders bevorzugt im erfindungsgemäßen Verfahren sind Cobalt-Katalysatoren, die 55 bis 98 Gew.-%, bevorzugt 75 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 85 bis 95 Gew.-%, Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 6 Gew.-%, Phosphor, 0,2 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 8 Gew.-%, Mangan und $\leq 0,03$ Gew.-% Alkalimetall, jeweils berechnet als Oxid, enthalten. Gegebenenfalls enthalten diese Cobalt-Katalysatoren auch einen oder mehrere Promotoren ausgewählt aus der Gruppe Ruthenium, Palladium und Nickel, bevorzugt Ruthenium und/oder Nickel, besonders bevorzugt Ruthenium, in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,05 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils berechnet als Oxid.

[0035] Der Alkalimetallgehalt der genannten Katalysatoren ist bevorzugt $\leq 0,015$ Gew.-%, besonders bevorzugt $\leq 0,01$ Gew.-%, – berechnet als Alkalimetall-oxid. Insbesondere ist der Natriumgehalt der genannten Katalysatoren $\leq 0,03$ Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,015$ Gew.-%, besonders bevorzugt $\leq 0,01$ Gew.-%, – berechnet als Natriumoxid. Diese Katalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, insbesondere einem Natriumgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, – berechnet als Alkalimetall-oxid – sind erfindungsgemäß. Der Alkalimetall- bzw. Alkalimetall-oxid-Gehalt lässt sich durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmen. Die untere analytische Nachweisgrenze für Alkalimetalle, insbesondere Na, liegt bei diesem Verfahren bei 0,003 Gew.-%.

[0036] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung eines Hydrierkatalysators mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetall-oxid, der mindestens ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe Co, Ru, Ni, Fe, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und Cu enthält, enthaltend folgende Schritte:

i) Fällen mindestens eines der obengenannten Übergangsmetalle in Form seines Carbonats, Hydroxids und/oder Oxids aus einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens ein wasserlösliches Salz eines der genannten Übergangsmetalle mit einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbammat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Ammoniak und Urotropin unter Rühren – gegebenenfalls unter Zusatz von Promotoren in Form ihrer wasserlöslichen Verbindungen;

ii) Abtrennen des in Schritt i) erhaltenen Niederschlags;

iii) Trocknen des so erhaltenen Niederschlags bei Temperaturen von 50 bis 200°C und Vermahlen zu Katalysatorpulver, oder

iiib) Aufschlännen des so erhaltenen Niederschlags und Versprühen der so erhaltenen Suspension bei Temperaturen von 100 bis 600°C zu einem Katalysatorsprühpulver – gegebenenfalls unter Zusatz von Promotoren in Form ihrer Salze;

iv) Calcinieren der in Schritt iii) oder iiib) erzeugten Katalysatorpulver bei Temperaturen von 300 bis 1000°C und Verformung zu Katalysatorformkörpern, wobei gegebenenfalls vor und/oder während und/oder nach der Verformung zu Katalysatorformkörpern Promotoren in Form ihrer Salze zugegeben werden;

v) Trocknen und Calcinieren der in Schritt iv) erzeugten Katalysatorformkörper;

vi) Reduktion der getrockneten und calcinierten Katalysatorformkörper in einer H_2/N_2 -Atmosphäre bei erhöhter Temperatur, wobei die Zusammensetzung der H_2/N_2 -Atmosphäre und die Temperatur variiert wird;

vii) Passivieren der reduzierten Katalysatorformkörper bei Temperaturen von 20 bis 60°C, wobei gegebenenfalls anschließend Promotoren in Form ihrer Salze auf die Katalysatorformkörper aufgebracht werden.

[0037] Durch das vorstehend genannte Verfahren werden insbesondere Hydrierkatalysatoren mit einem Natriumgehalt $\leq 0,03$ Gew.-% erhalten. Das Verfahren wird nun detailliert erläutert, so wird z. B. der Begriff "erhöhte Temperatur" (Schritt vi)) definiert. Unter Raumtemperatur versteht man im Rahmen dieses Verfahrens Temperaturen von 15 bis 35°C, insbesondere Temperaturen von 20 bis 30°C.

Schritt i

[0038] Aus einer wässrigen Lösung enthaltend mindestens ein wasserlösliches Salz eines Übergangsmetalls ausgewählt aus der Gruppe Co, Ru, Ni, Fe, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und Cu, bevorzugt mindestens ein wasserlösliches anorganisches Salz eines dieser Übergangsmetalle, wird durch Zugabe einer wässrigen Lösung (Fälllösung) enthaltend mindestens eine Substanz (Fällreagenz) ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbammat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Ammoniak und Urotropin unter Rühren mindestens eines der oben ge-

nannten Übergangsmetalle in Form seines Carbonats, Hydroxids und/oder Oxids bei Temperaturen von 30 bis 90°C, bevorzugt bei Temperaturen von 40 bis 80°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 45 bis 55°C gefällt. Wird mit Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat als Fällreagenz gearbeitet, so arbeitet man im allgemeinen bei einem pH-Wert von 5,5 bis 9,0, bevorzugt bei einem pH-Wert von 6,0 bis 8,0, besonders bevorzugt bei einem pH-Wert von 6,2 bis 6,8. Wird mit Ammoniumcarbamat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Ammoniak und/oder Urotropin gefällt, so liegt der pH-Wert der Fälllösung im allgemeinen ≤ 5 , bevorzugt ≤ 2 , besonders bevorzugt $\leq 1,5$. Von den angegebenen Übergangsmetallsalzen werden bevorzugt Co- und Ru-, besonders bevorzugt Co-Salze, eingesetzt. Von den Fällreagenzien wird bevorzugt Ammoniumcarbonat verwendet. Die Übergangsmetallsalzlösung enthält gegebenenfalls gewünschte Promotoren wie Mangan, Phosphor und/oder Ruthenium in Form ihrer wasserlöslichen Verbindungen.

[0039] Die Konzentrationen sowohl der Übergangsmetallsalzlösung als auch der Fälllösung sollten so eingestellt werden, dass die resultierende Fällmaische noch gerührt werden kann. Werden die Promotoren nicht in diesem Schritt mitgefällt, können sie in Schritt iiib), Schritt iv) und/oder Schritt vii) zugeführt werden. Die Zugabe der wässrigen Fälllösung wird so lange fortgesetzt, bis eine vollständige Ausfällung erreicht ist. Der entstandene Niederschlag kann erforderlichenfalls nachgerührt werden.

Schritt ii

[0040] Anschließend wird der in Schritt i) erhaltene Niederschlag mit üblichen technischen Mitteln abgetrennt und gegebenenfalls von unerwünschten wasserlöslichen Ionen wie z. B. Nitraten freigewaschen.

Schritt iiia

[0041] Der so erhaltene Niederschlag kann dann bei Temperaturen von 50 bis 200°C getrocknet und anschließend zu Katalysatorpulver vermahlen werden.

Schritt iiib

[0042] Alternativ zu Schritt iiia) ist ein Aufschlännen des so erhaltenen Niederschlags und ein anschließendes Versprühen der entstandenen Maische (Suspension) in einem Sprühturm bei Temperaturen zwischen 100 und 600°C möglich. Hierbei entsteht ein Katalysatorsprühpulver.

[0043] Wird das Versprühen (Schritt iiib)) gewählt, so können dem Katalysator auch in diesem Verfahrensschritt Promotoren wie Mangan, Ruthenium und/oder Phosphor in Form ihrer Salze beigelegt werden.

Schritt iv

[0044] Die in Schritt iiia) oder Schritt iiib) erzeugten Katalysatorpulver können calciniert werden. Die Calciniierung wird in einem Schritt bei Endtemperaturen von 300 bis 1000°C, bevorzugt bei Endtemperaturen von 400 bis 800°C, besonders bevorzugt bei Endtemperaturen von 500 bis 600°C, durchgeführt.

[0045] Die calcinierten Katalysatorpulver können in verschiedener Weise zu Katalysatorformkörpern verformt werden. So ist es möglich, die Pulver zu tablettieren, zu extrudieren oder mit Hilfe einer Strangpresse zu Strängen bestimmter Form und Größe zu verpresen. Als Formen sind alle geometrischen Körper herstellbar, die sich in Festbetragtoren einfüllen lassen. In allen Fällen können dem Pulver Verformungshilfsmittel wie Graphit oder Stearinsäure beigelegt werden.

[0046] Sowohl vor als auch nach und/oder während der Verformung zu Katalysatorformkörpern können Promotoren in Form ihrer Salze zugegeben werden.

Schritt v

[0047] Die so erzeugten Katalysatorformkörper werden anschließend bei Temperaturen von 70 bis 200°C, bevorzugt bei Temperaturen von 90 bis 150°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 100 bis 130°C, getrocknet und danach calciniert. Die Calciniierung wird in einem Schritt bei Endtemperaturen von 300 bis 1000°C, bevorzugt bei Endtemperaturen von 700 bis 1000°C, besonders bevorzugt bei Endtemperaturen von 800 bis 950°C, durchgeführt.

Schritt vi

[0048] Zur Reduktion werden die getrockneten und calcinierten Katalysatorformkörper bei Raumtemperatur mit Stickstoff gespült und es wird dann unter Stickstoffatmosphäre ein Druck von 2 bis 10 bar, bevorzugt 4 bis 8 bar, eingestellt.

[0049] Anschließend wird eine H₂-Menge zugegeben, welche in der Regel 30 bis 70% des Stickstoffstroms, bevorzugt 40 bis 60% des Stickstoffstroms, entspricht. Die Temperatur wird dann in der Regel innerhalb von 2 bis 24 h, bevorzugt innerhalb von 5 bis 15 h, von Raumtemperatur auf 200 bis 400°C, bevorzugt auf 250 bis 350°C, besonders bevorzugt auf 280 bis 320°C, erhöht. Diese Endtemperatur wird in der Regel so lange gehalten, bis der gewünschte Reduktionsgrad erreicht ist, der mit Hilfe des aus dem Katalysatorformkörper austretenden Reduktionswasser bestimmbar ist. Anschließend läßt man den reduzierten Katalysatorformkörper im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abkühlen.

Schritt vii

[0050] Zur Passivierung, d. h. oberflächlichen Anoxidation, des reduzierten Katalysatorformkörpers dosiert man dem Stickstoffstrom sukzessive Luft zu, und zwar so langsam, dass die Temperatur im Katalysatorbett den Wert von 60°C

nicht überschreitet, die Temperatur also 20 bis 60°C, bevorzugt 20 bis 50°C, besonders bevorzugt 20 bis 40°C, beträgt. Der Austausch von Stickstoff gegen Luft wird so lange fortgeführt, bis der den Katalysatorformkörper durchströmende Gasstrom aus 100% Luft besteht.

[0051] Setzt man in dem vorstehend erläuterten Verfahren beispielsweise Cobaltsalze ein, so erhält man Cobalt-Katalysatoren mit einer spezifischen Oberfläche von größer oder gleich 12 m²/g, also 12 bis 500 m²/g, bevorzugt 15 bis 200 m²/g, besonders bevorzugt 18 bis 100 m²/g und einer Porosität von $\geq 0,10$ cm³/g, also 0,10 bis 1,00 cm³/g, bevorzugt 0,11 bis 0,40 cm³/g, besonders bevorzugt 0,12 bis 0,20 cm³/g.

[0052] Es lassen sich so auch gemischte Ru-/Co-Katalysatoren herstellen, in denen der Anteil des Ru von 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, – jeweils berechnet als Oxid – beträgt. Ein solcher Co-Katalysator wird hierbei entweder durch gemeinsames Fällern von Co- und Ru-Salzen in Schritt i) des Verfahrens oder durch Zugabe von Rutheniumsalzen in den Schritten iiib), iv) und/oder vi) hergestellt.

[0053] Die nach dem vorstehend genannten Verfahren herstellbaren Katalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, insbesondere einem Natriumgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, – berechnet als Alkalimetalloxid/Natriumoxid – werden in den erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von IPDA aus IPN als Vollkontakte eingesetzt. Es lassen sich jedoch auch – nach anderen nicht-erfindungsgemäßen Herstellverfahren gewonnene Katalysatoren mit einem Alkalimetallgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, insbesondere einem Natriumgehalt $\leq 0,03$ Gew.-%, – berechnet als Alkalimetalloxid/Natriumoxid – in diesen Verfahren zur Herstellung von IPDA aus IPN einsetzen.

[0054] Die Erfindung wird nun in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen zusätzlich näher erläutert.

Ausführungsbeispiel 1

Herstellung eines weitgehend Na-freien Co-Katalysators

[0055] Ausgehend von einer Lösung, die 10 Gew.-% Cobalt, 0,55 Gew.-% Mangan und 0,45 Gew.-% H₃PO₄ enthält, wurde gemäß dem obigen Verfahren ein weitgehend Na-freier Co-Katalysator hergestellt.

[0056] Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung des Katalysators wieder, wie sie durch Elementaranalytik (Atomabsorptionsspektroskopie) bestimmt wurde. Der Katalysator besitzt eine spezifische Oberfläche von 16 m²/g und eine Porosität von 0,12 cm³/g.

Tabelle 1

	Als Element	Als Oxid
Co [Gew.-%]	76	87,9
Mn [Gew.-%]	4,2	6,6
P [Gew.-%]	1,8	5,5
Na [Gew.-%]	<0,01	<0,01
Oxidisch gebundener Sauerstoff	Bilanz zu 100 Gew.-%	

Vergleichsbeispiel 1

[0057] Als Vergleichskatalysator wurde ein Na-haltiger Katalysator entsprechend dem Katalysator A der EP-A 0 742 045 hergestellt.

Ausführungsbeispiel 2

Herstellung von IPDA

[0058] Die aminierende Hydrierung von IPN zu IPDA erfolgt in einem kontinuierlichen Prozeß in drei hintereinander geschalteten Reaktoren bei einem Druck von 250 bar. Der weitgehend Na-freie (erfindungsgemäße) bzw. Na-haltige Cobalt-Katalysator wird unter Wasserstoffatmosphäre mit einer Aufheizrate von 2°C/min auf bis zu 280°C hochgeheizt. Nach 12 h bei dieser Temperatur wird auf die jeweilige Reaktionstemperatur zurückgefahren.

[0059] Durch den ersten Reaktor (Iminierungsreaktor 200 ml) gefüllt mit γ -Al₂O₃ als Katalysator, fährt man in Sumpffahrweise Isophoronitril (130 ml/h), Ammoniak (600 g/h) und 300 l/h Wasserstoff bei ca. 80–100°C. Dort erfolgt die Iminierung. Das Reaktionsgemisch wird in den ersten Reaktor (Rieselbetreaktor) mit dem Cobalt-Katalysator gefahren. Dort ist die Temperatur 90°C. Im dritten (letzten) Reaktor erfolgt die Nachhydrierung in Gegenwart des Cobalt-Katalysators in Sumpffahrweise bei 130°C. Das Produktgemisch wird entspannt und abgekühlt und gaschromatographisch analysiert.

[0060] Ergebnis beider Katalysatoren im Vergleich:

	Na-haltiger Co-Katalysator (Vergleichsbeispiel 1)	Na-freier Co-Katalysator (erfindungsgemäß)
5		
Ausbeute gesamt	92,9	92,5
cis/trans-Verhältnis	68,7	75,8
10 HCN-Abspaltungsprodukte (IIa und IIb)	4,6	1,5
methylierte Nebenprodukte (IIIa und IIIb)	0,7	0,1
15 ringförmiges Nebenprodukt (V)	0,4	2,6
20 Aminonitril (IV)	0,2	0,1

[0061] Bei einem Vergleich der Ergebnisse fällt auf, daß durch Verwendung eines erfindungsgemäßen weitgehend Na-freien Katalysators IPDA etwa in derselben Gesamtausbeute erhalten wird wie bei Verwendung eines Na-haltigen Katalysators. Durch Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators wird jedoch ein höheres cis/trans-Verhältnis erzielt. Zudem sind die Mengen an schwer abtrennbaren Nebenprodukten (IIa, IIb, IIIa, IIIb und IV) geringer, während die Menge an leicht abtrennbarem Nebenprodukt (V) geringfügig erhöht ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexylamin (Isophorondiamin, IPDA) mit einem cis/trans-Isomerenverhältnis von mindestens 70/30 aus 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanon (Isophoronitril, IPN), NH_3 und H_2 , wobei in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 50 bis 200°C und einem Druck von 50 bis 300 bar hydriert wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Alkalimetallgehalt des Hydrierkatalysators $\leq 0,03$ Gew.-% – berechnet als Alkalimetalloxid – ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren zweistufig mit folgenden Schritten durchgeführt wird:
 - A) Umsetzung von IPN, NH_3 und H_2 in Gegenwart eines Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 20 bis 150°C und einem Druck von 50 bis 300 bar;
 - B) Umsetzung des in Schritt i) erhaltenen Reaktionsgemischs in Gegenwart des Hydrierkatalysators bei Temperaturen von 60 bis 100°C und einem Druck von 50 bis 300 bar;
 wobei Schritt A) und Schritt B) entweder im gleichen Reaktionsraum oder in zwei räumlich voneinander getrennten Reaktionsräumen durchgeführt werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in drei räumlich voneinander getrennten Reaktionsräumen mit folgenden Reaktionsschritten durchgeführt wird:
 - a) Umsetzung von IPN in einem ersten Reaktionsraum mit überschüssigem Ammoniak an aciden Metalloxyd-katalysatoren bei Temperaturen von 20 bis 150°C und Drücken von 50 bis 300 bar im wesentlichen zu 3-Cyano-3,5,5-trimethylcyclohexanonimin,
 - b) Hydrierung der in Schritt a) erhaltenen Reaktionsprodukte in einem zweiten Reaktionsraum mit Wasserstoff in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak an Hydrierkatalysatoren bei Temperaturen von 60 bis 100°C und Drücken von 50 bis 300 bar, und
 - c) Hydrierung der in Schritt b) erhaltenen Reaktionsprodukte in einem dritten Reaktionsraum in Gegenwart von Wasserstoff und Ammoniak an Hydrierkatalysatoren bei Temperaturen von 110 bis 160°C und Drücken von 50 bis 300 bar.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt a) bei Temperaturen von 30 bis 130°C und/oder Drücken von 100 bis 250 bar durchgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass Schritt b) und/oder Schritt c) bei Drücken von 100 bis 250 bar durchgeführt wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkalimetallgehalt der Hydrierkatalysatoren $\leq 0,015$ Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,01$ Gew.-%, – berechnet als Alkalimetalloxid – ist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren mindestens ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe Cobalt, Ruthenium, Nickel, Eisen, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin und Kupfer enthalten.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren Cobalt und/oder Ruthenium enthalten.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierkatalysatoren 55 bis 98 Gew.-% Cobalt, 0,2 bis 15 Gew.-% Phosphor und 0,2 bis 15 Gew.-% Mangan, jeweils berechnet als Oxid, enthalten.
10. Hydrierkatalysator, wie er in einem der Ansprüche 1, 6, 7, 8 und 9 definiert ist.
11. Verwendung eines Hydrierkatalysators nach Anspruch 10 zur aminierenden Hydrierung von Isophoronitril.

12. Verfahren zur Herstellung eines Hydrierkatalysators nach Anspruch 10, der mindestens ein Übergangsmetall ausgewählt aus der Gruppe Co, Ru, Ni, Fe, Rh, Pd, Os, Ir, Pt und Cu enthält, enthaltend folgende Schritte:
- i) Füllen mindestens eines der obengenannten Übergangsmetalle in Form seines Carbonats, Hydroxids und/oder Oxids aus einer wäßrigen Lösung enthaltend mindestens ein wasserlösliches Salz eines der genannten Übergangsmetalle mit einer wäßrigen Lösung enthaltend mindestens eine Substanz ausgewählt aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumhydrogencarbonat, Ammoniumcarbamat, Ammoniumoxalat, Ammoniummalonat, Ammoniak und Urotropin unter Rühren – gegebenenfalls unter Zusatz von Promotoren in Form ihrer wasserlöslichen Verbindungen; 5
 - ii) Abtrennen des in Schritt i) erhaltenen Niederschlags;
 - iiia) Trocknen des so erhaltenen Niederschlags bei Temperaturen von 50 bis 200°C und Vermahlen zu Katalysatorpulver, oder 10
 - iiib) Aufschlämmen des so erhaltenen Niederschlags und Versprühen der so erhaltenen Suspension bei Temperaturen von 100 bis 600°C zu einem Katalysatorsprühpulver – gegebenenfalls unter Zusatz von Promotoren in Form ihrer Salze;
 - iv) Calcinieren der in Schritt iiia) oder iiib) erzeugten Katalysatorpulver bei Temperaturen von 300 bis 1000°C und Verformung zu Katalysatorformkörpern, wobei gegebenenfalls vor oder während oder nach der Verformung zu Katalysatorformkörpern Promotoren in Form ihrer Salze zugegeben werden; 15
 - v) Trocknen und Calcinieren der in Schritt iv) erzeugten Katalysatorformkörper;
 - vi) Reduktion der getrockneten und calcinierten Katalysatorformkörper in einer H_2/N_2 -Atmosphäre bei erhöhter Temperatur, wobei die Zusammensetzung der H_2/N_2 -Atmosphäre und die Temperatur variiert wird; 20
 - vii) Passivieren der reduzierten Katalysatorformkörper bei Temperaturen von 20 bis 60°C, wobei gegebenenfalls anschließend Promotoren in Form ihrer Salze auf die Katalysatorformkörper aufgebracht werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) mit einer wäßrigen Lösung enthaltend Ammoniumcarbonat gefällt wird.
14. Verfahren nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) eines oder mehrere wasserlösliche Co-Salze eingesetzt werden. 25
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt i) als Promotoren ein oder mehrere wasserlösliche Mn-Salze sowie eine oder mehrere wasserlösliche Phosphorverbindungen eingesetzt werden. 30

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -